

Requested Patent DE19842095A1

Title:

IMPROVEMENT OF PLASTIC SURFACES IN DISHWASHING AND CLOTHES
WASHING MACHINES BY PLASMA TREATMENT OR FLUORINATION, TO
PREVENT DISCOLORATION AND IMPROVE WATER-SHEDDING PROPERTIES ;

Abstracted Patent DE19842095 ;

Publication Date: 2000-03-16 ;

Inventor(s): HUCKENBECK RAINER (DE); ENNEN GUENTHER (DE) ;

Applicant(s): MIELE _CIE (DE) ;

Application Number: DE19981042095 19980915 ;

Priority Number(s): DE19981042095 19980915 ;

IPC Classification: C08J7/12; C08J7/18; A47L15/42 ;

Equivalents: EP0990414, A3 ;

ABSTRACT:

Plastic parts coming into direct contact with dishwashing- or clothes washing liquors are fluorinated or plasma-treated. This improves their crosslinking characteristics.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 42 095 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 08 J 7/12
C 08 J 7/18
// A47L 15/42

⑦1 Aktenzeichen: 198 42 095.1
⑦2 Anmeldetag: 15. 9. 1998
⑦3 Offenlegungstag: 16. 3. 2000

DE 198 42 095 A 1

⑦1 Anmelder:
Miele & Cie GmbH & Co, 33332 Gütersloh, DE

⑦2 Erfinder:
Ennen, Günther, Dr., 32130 Enger, DE; Huckenbeck,
Rainer, 33611 Bielefeld, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 44 32 919 C2
US 58 82 739
US 51 24 173

STIPAN, G.: Umweltfreundlich Oberflächen
modifizieren. In: Kunststoffe 87, 1997, 5,
S.642,643;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Anwendung des Verfahrens, Werkstoffe aus Kunststoff durch Fluorierung oder Plasma-Behandlung in ihren Eigenschaften zu verbessern

⑤7 Die Erfindung betrifft die Anwendung des Verfahrens, Werkstoffe aus Kunststoff durch nachträgliche Aktivierung ihrer Oberfläche mittels Fluorierung oder Plasma-Behandlung in ihren Benetzungseigenschaften zu verbessern. Das Verfahren soll eingesetzt werden bei Kunststoffteilen von Geschirrspülmaschinen oder Waschmaschinen, die mit der Spül- oder Reinigungsflüssigkeit direkt beaufschlagt sind. Nach diesem Verfahren werden vollständig aus einem polymeren Werkstoff, wie Polypropylen, Polyethylen, deren Copolymerisate, Polyamid oder aus einem Regenerat dieser Kunststoffe gefertigte oder mit diesem Kunststoff überzogene und in den Spülwasserkreislauf einbezogene Bauteile behandelt. Durch diese Behandlung wird ohne zusätzliche konstruktive Maßnahmen eine wesentliche Verbesserung des Abtropfverhaltens an den Spülgutträgern, wie Besteckschubladen, Geschirrkörben usw. erreicht.

DE 198 42 095 A 1

Beschreibung

Der Gegenstand der Erfindung betrifft die Anwendung des Verfahrens, Werkstoffe aus Kunststoff durch nachträgliche Aktivierung ihrer Oberflächen mittels Fluorierung oder Plasma-Behandlung in ihren Eigenschaften für nachfolgende Behandlungen zu verbessern.

Derartige Verfahren werden allgemein bei der Oberflächenreinigung und -behandlung von Kunststoffteilen nachträglich eingesetzt, um die unumgänglichen Vorbehandlungen für einen späteren Bearbeitungsvorgang, wie Verkleben, Lackieren, Bedrucken, Beschichten usw. an den verschiedenen Formteilen zu reduzieren oder ganz durch unbedenkliche Verfahren zu ersetzen. Mit diesen Verfahren wird die Benetzbarkeit der Werkstückoberflächen heraufgesetzt.

So ist z. B. durch das Niederdruck-Plasmaverfahren (allgemein Plasma-Verfahren) in einem "trockenen Prozeß" neben einer gaschemischen Entfettung der Werkstückoberfläche auch eine Änderung der Oberfläche erreichbar, die sich beispielsweise in einer merklichen Erhöhung der Oberflächen-Benetzbarkeit äußert. Grundsätzlich werden im Plasma Kunststoffe behandelt, die vakuumbeständig sind und einer Temperaturbelastung von mindestens 50°C widerstehen. Zur Erzeugung eines Niederdruckplasmas wird dabei in eine Vakuumkammer (Prozeßkammer) bei einem Druck von 1 mbar ein Gas oder Gasgemisch eingeleitet und durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung in ionisierten Zustand versetzt. Dieses Plasma mit seinen hochaktiven Teilchen zeichnet sich durch starke Reaktionsfähigkeit aus und aktiviert die Werkstückoberflächen. Das Verfahren findet Verwendung in der Elektronik, in der Automobilindustrie sowie bei der Verarbeitung von Formteilen für Verpackungen. Vorwiegend werden dabei Kunststoff-Formteile aus Polyäthylen (PE), Polypropylen (PP) und/oder deren Copolymerisate bearbeitet. Das Plasma-Verfahren ist im Sonderdruck aus "Adhäsion" Heft 5, Jahrgang 1989, Aufsatz "Oberflächenbehandlung mittels Niederdruckplasma" von Gerhard Liebel, ausführlich beschrieben.

Beim Aktivieren durch Fluorierung werden Kunststoffoberflächen mit elementarem Fluor behandelt. Auch diese Behandlung bewirkt eine nachhaltige Oberflächenveredelung durch Erhöhung der Benetzbarkeit, welche jedoch die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes nicht beeinflusst. Der Kunststoff gewinnt dadurch hochwertige Vorteile, wie Klebbarkeit, geringe Permeabilität von verschiedenen Lösungsmitteln oder Gasen, niedrigen Reibungs-Koeffizient und hohe Resistenz gegenüber aggressiven Chemikalien. Insbesondere hat sich dieses Verfahren bei der Produktion von Kunststoff-Kraftstoff-Tanks durchgesetzt. Die fluorierten Behälter sind nach der Behandlung mit einer Sperrschicht ausgerüstet, welche die Kraftstoffpermeation bis auf wenige Prozentwerte verringert (sh. Kautschuk-Plastik-Zeitung, Nr. 421 vom 23. August 1990, "Sie sind am Zug", Fluorierung von Kunststoff-Tanks).

Bei wasserführenden Haushaltgeräten, wie Geschirrspül- oder Waschmaschinen, insbesondere jedoch bei Geschirrspülmaschinen ist es allgemein bekannt, die mit der Spül- oder Reinigungsflüssigkeit in Berührung kommenden Formteile und Baugruppen, wie Spülgutträger, Spülbehälter usw. aus einem hochwertigen polymeren Kunststoff, wie z. B. Polypropylen (PP) zu fertigen oder wenigstens die Oberflächen der Teile mit einem entsprechenden Werkstoff (z. B. Polyamid) zu überziehen (sh. deutsche Gebrauchsmuster DE 73 29 899 U1 und DE 70 01 337 U1). Diese Maßnahmen dienen einerseits dem Korrosionsschutz der mit der Spül- oder Reinigungsflüssigkeit in Berührung kommenden Teile und schonen andererseits das im Korb abgelegte Geschirr oder Besteck.

Das bekannte Überziehen eines Geschirr- oder Besteckkorbes mit Kunststoff kann jedoch aufgrund der nicht optimalen Abtropfeigenschaften des verwendeten Kunststoffes nicht verhindern, daß sich dennoch Wassertropfen an den Berührungsstellen zwischen Kunststoff und Geschirr oder Besteck am Korbgestell anhängen, welche auch im Programmabschnitt "Trocknen" oftmals nicht ganz beseitigt werden können. Eine mangelhafte Wassertropfenableitung wirkt sich ungünstig auf die zum optimalen Spülen und Reinigen notwendige Wassermenge im Hinblick auf einen geringen Wasser- und Heizenergieverbrauch aus und begünstigt eine negative Wasserfleckenbildung an den Geschirr- und Besteckteilen. Ein optimales Reinigungs- und Spülergebnis ist somit nicht immer zu erreichen. Ferner erfordert die völlige Beseitigung hängengebliebener Wassertropfen eine erhöhte Trocknungsleistung oder eine verlängerte Programmlaufzeit.

Zur Verbesserung dieser negativen Eigenschaften der Körbe ist es auch bekannt geworden, die Spülgutträger oder Besteckschubladen mit zusätzlichen Tropfenableitern zu versehen, bzw. die Maschen und Gitter der Korbgestelle in der Profilgebung schneidenförmig oder sägezahnförmig auszubilden (sh. EP-PS 0 186 157). Diese Maßnahmen komplizieren und verteuern aber Herstellung der Spülgutträger aus hochwertigem Kunststoff und verringern die Problematik nur teilweise.

Darüber hinaus besteht das Problem, daß sich kunststoffüberzogene Teile im Spülprozeß mit der Zeit verfärben, wobei in der Regel eine Gelbfärbung bzw. gelb-rötliche Verfärbung zu erkennen ist. Die Verfärbung tritt praktisch an allen der Spülflüssigkeit ausgesetzten Kunststoffteilen auf, die im Spülbehälter sowie außerhalb des Spülbehälters im Leitungsweg des Spülwassers angeordnet sind. Besonders fallen die Gelbverfärbungen bei den mit Kunststoff überzogenen Geschirrkörben und den Besteckkörben sowie Besteckschubladen aus Kunststoff auf; im wesentlichen jedoch an PP-Kunststoffteilen. Wie festgestellt werden konnte, resultiert die Verfärbung zum einen daraus, daß sich die Reinigungs- und Spülmittel für das Geschirr wesentlich geändert haben. Frühere Reinigungsmittel mit Chlor als Inhaltsstoff hatten Bleichwirkung, die eine Verfärbung des Kunststoffs weitestgehend verhinderte. Derzeit eingesetzte Reiniger ersetzen Chlor durch Sauerstoff, wobei die Sauerstoffbleiche eine Verfärbung jedoch behindern kann. Hervorgerufen aber werden Kunststoffverfärbungen durch Carotin (Betacarotin), welches als fettlöslicher Naturfarbstoff in den vom Geschirr abzusplendenden Lebensmittelresten anfällt.

Ausgehend von einem Verfahren der eingangs genannten Art liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine einfache kostengünstige Verbesserung des Abtropfverhaltens der mit der Spül- oder Reinigungsflüssigkeit von wasserführenden Haushaltgeräten in Berührung kommenden Kunststoffteile der Geräte zu schaffen und bei diesen Teilen auch eine Materialverfärbung im bei längerem Gebrauch zu verhindern.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Anwendung des Verfahrens, Werkstoffe aus Kunststoff durch nachträgliche Aktivierung ihrer Oberflächen mittels Fluorierung oder Plasma-Behandlung in ihren Benetzungseigenschaften zu verbessern, auf Kunststoffteile von Geschirrspülmaschinen oder Waschmaschinen, die mit der Spül- oder Reinigungsflüssigkeit direkt beaufschlagt sind.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, daß ohne zusätzliche konstruktive Maßnahmen an den Spülgutträgerbehältern, wie Besteckschubladen, Geschirrkörbe usw. mit vertretbarem Geräte-Programmaufwand hinsichtlich Zeit und Kosten eine wesentliche Verbesserung des Abtropfverhaltens bei den Spülgutträgern erreicht wird. Dies trifft ebenso für gegebenenfalls aus

Kunststoff gefertigte Geschirrspülbehälter oder Kunststoff-Laugenbehälter, Wassereinspülkästen oder dergl. von Waschmaschinen zu. Neben der verbesserten Abtropfwirkung wird zusätzlich ein erhöhter Korrosionsschutz bei den behandelten Kunststoffteilen erreicht.

Besteckschubladen oder Spülbehälter werden üblicherweise als Formteile aus einem hochwertigen polymeren Kunststoff-Werkstoff, z. B. aus Polypropylen (Polymerisat) gefertigt. Bei den Geschirrkörben ist es üblich, diese als Halbzeuge aus Metalldraht zu fertigen und anschließend für den Korrosionsschutz mit einem Polyamid (Thermoplast) zu ummanteln. Dabei sind für die Wassertropfenableitung die Besteck- und die Geschirrhalter sowie die Korbböden in einer speziellen aufwendigen Profilgebung geformt. Bei der erfindungsgemäßen Anwendung des Verfahrens zur Aktivierung der Oberflächen von Kunststoff hingegen können derartige konstruktive Maßnahmen an den Spülgutträgern und den Spülbehältern zur Wassertropfenableitung unterbleiben bzw. auf eine vereinfachte Formgebung zurückgeführt werden. Es hat sich gezeigt, daß das an sich bekannte und in der Regel für einen Lackauftrag auf Kunststoff abgestellte Plasma- oder Fluorierverfahren die behandelte Kunststoffoberfläche für Wasser überraschend so verändert, daß sich anhaftendes Wasser als dünner Wasserfilm ausbreitet. Darüber hinaus wird in ebenso überraschender und nicht naheliegender Weise durch die Erfindung erreicht, daß die besonders bei Geschirrspülmaschinen bekannte durch Carotin verursachte Materialverfärbung an den im Spülwasserumlauf befindlichen Kunststoffteilen nicht mehr auftritt. Ebenso besteht bei Anwendung der Fluorierung oder der Plasma-Behandlung bei den Kunststoff-Spülgutträgern die Möglichkeit, ein weniger teures Regenerat des hochwertigen Kunststoffes mit Erfolg einzusetzen, dessen umweltfreundliche Vorteile auf der Hand liegen. Die Vorteile für die Praxis sind darin zu sehen, daß ein preiswerter wirtschaftlicher Kunststoff mit gezielt verbesserten Flächeneigenschaften verwendet werden kann, welcher auch sehr langlebig ist.

Die in Geschirrspülmaschinen im Spülwasserumlauf befindlichen Bauteile, wie bspw. Geschirrkörbe, Besteckschubladen oder Besteckkörbe sowie Siebe und dergl. haben eine unterschiedliche Wasserbenetzbarkeit der Oberflächen. Spritzfrisch sind beispielsweise die Produkte aus PP-Material (Polypropylen) lipophil und demnach wasserabweisend sowie fettfreundlich. Geht man davon aus, daß im Spülprozeß gehärtete Fette der Lebensmittelreste sehr gut fettlösliche Betacarotinfarbstoffe aufnehmen und zu den Kunststoff-Bauteilen transportieren, so kann auf einem unbehandelten Kunststoff aufgrund des lipophilen (fettfreundlichen) Charakters der normalen PP-Oberflächen der Farbstoff substantiv auf das PP-Material aufziehen und dieses verfärben.

Die in Haushalten erkennbaren Verfärbungen an unbehandelten Kunststoff-Bauteilen von Geschirrspülmaschinen können von Bauteil zu Bauteil verschieden sein. Es wurde festgestellt, daß eine starke Verfärbung z. B. durch Tomatenmark in Lebensmitteln hervorgerufen wird. Öle (bspw. Olivenöle) können eine leichtere Gelbverfärbung und gehärtete Fette (z. B. Bratfette) kräftige Rotverfärbungen bewirken. Für den Farbstofftransport ist in allen Fällen immer ein Fett notwendig.

Am Beispiel der in Geschirrspülmaschinen eingesetzten Besteckkörbe oder Besteckschubladen soll der mit dem erfindungsgemäß eingesetzten Verfahren vorteilhaft erzielte Effekt der Verbesserung des Wasser-Abtropfverhaltens sowie der Farbbeständigkeit bzw. der Vermeidung einer Materialverfärbung näher beschrieben werden.

Um die Bildung von Wassertropfen zu verhindern, wird die fertige Besteckschublade einer Oberflächenbehandlung

nach dem Plasma-Verfahren oder durch Fluorierung nachträglich unterzogen. Diese Behandlung macht die Kunststoffoberfläche der Besteckschublade hydrophil, also fettabweisend und wasserfreundlich.

Die hydrophile Flächeneigenschaft bewirkt, daß sich der Randwinkel eines Tropfens sehr klein bzw. extrem flach einstellt. Hierdurch wird die Benetzungseigenschaft der Oberfläche erhöht. Spülwassertropfen können sich gut flächig und dünn ausbilden, wodurch ein schnelles Abtropfen der Spülflüssigkeit besorgt wird. Bei derart behandelten Besteckkörben oder Besteckschubladen, die der Spül- oder Reinigungsflüssigkeit ausgesetzt sind, verringert sich deshalb auch die gebundene Restwassermenge in den Maschen und Gittern des Korbes gegenüber einem unbehandelten Spülgutträger um ca. 40 bis 50 Prozent. Ebenso wirken sich die veränderten Benetzungseigenschaften energiesparend beim Geschirrtrocknen aus. Auch werden Wasserränder oder dergl. an den Bestecken und Gläsern vermieden.

Weil andererseits die Besteckschublade nach ihrer Behandlung durch das Plasma-Verfahren oder durch die Fluorierung hydrophil wird, kann der fettlösliche Naturfarbstoff Betacarotin nicht mehr verfärbend wirken, da eine Fettfreundlichkeit der Kunststoffoberfläche der Besteckaufnahme nach der Behandlung nicht mehr vorhanden ist. Somit ist auch das Problem der Materialverfärbung des Kunststoffs im Gebrauch der Geschirrspülmaschine beseitigt. Insbesondere Carotinverfärbungen treten nicht mehr auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl bei neuen als auch bei bereits in Gebrauch befindlichen Kunststoff-Bauteilen (insbesondere bei den Geschirrkörben oder dgl.) anwendbar. Ebenso kann das Verfahren auch für Kunststoff-Laugenbehälter oder -Wassereinspülkästen von Waschmaschinen mit gleichen Vorteilen eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Anwendung des Verfahrens, Werkstoffe aus Kunststoff durch nachträgliche Aktivierung ihrer Oberflächen mittels Fluorierung oder Plasma-Behandlung in ihren Benetzungseigenschaften zu verbessern, auf Kunststoffteile von Geschirrspülmaschinen oder Waschmaschinen, die mit der Spül- oder Reinigungsflüssigkeit direkt beaufschlagt sind.

2. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vollständig aus einem polymeren Werkstoff, wie Polypropylen, Polyethylen, deren Copolymerisate, Polyamid oder aus einem Regenerat dieser Kunststoffe gefertigte oder mit diesem Kunststoff überzogene und in den Spülwasserkreislauf einbezogene Bauteile behandelt werden.

3. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, insbesondere auf Kunststoffteile von Geschirrspülmaschinen, dadurch gekennzeichnet, daß Spülbehälter oder Spülgutträger in Form von Besteckkörben, Besteckschubladen oder Geschirrkörben zur Verbesserung des Wasser-Abtropfverhaltens und/oder zur Vermeidung einer Materialverfärbung behandelt werden.

- Leerseite -